

SILICON AND/OR GERMANIUM CLATHRATE COMPOUND AND ITS PRODUCTION PROCESS

Publication number: JP2002029728

Publication date: 2002-01-29

Inventor: TANIGAKI KATSUMI

Applicant: JAPAN SCIENCE & TECH CORP

Classification:

- international: **C01B33/02; C01B33/06; C01B33/00;** (IPC1-7):
C01B33/06; C01B33/02

- european:

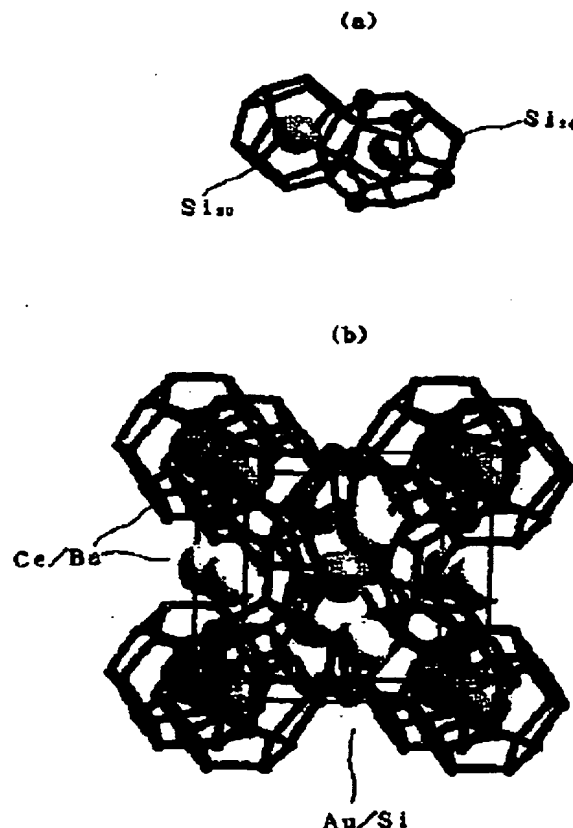
Application number: JP20000210850 20000712

Priority number(s): JP20000210850 20000712

Report a data error here

Abstract of JP2002029728

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a silicon and/or germanium clathrate compound which has a completely different bonding mode from that of a conventional silicon or germanium crystal and the physical properties of which can greatly be changed without changing its basic structure, and also to provide a production process of the clathrate compound. **SOLUTION:** This clathrate compound comprises, as its constitutional unit, a polyhedral cluster consisting of, as its constitutional units, (Si, Ge or a mixture of Si and Ge)₂₀ and (Si, Ge or a mixture of Si and Ge)₂₄, each of which is also a cluster of the Si and/or Ge element, and further, additionally contains a d- electron-containing element, an f-electron-containing element or a mixture of a d-electron-containing element and an f-electron-containing element.



THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開 2002-29728

(P 2002-29728A)

(43) 公開日 平成14年1月29日 (2002. 1. 29)

(51) Int. Cl.⁷

C 0 1 B 33/06
33/02

識別記号

F I

C 0 1 B 33/06
33/02

テマコード* (参考)

4G072
Z

審査請求 未請求 請求項の数 5

O L

(全 6 頁)

(21) 出願番号 特願2000-210850 (P2000-210850)

(22) 出願日 平成12年7月12日 (2000. 7. 12)

特許法第30条第1項適用申請有り 平成12年1月13日～14日 フラーレン研究会開催の「第18回フラーレン総合シンポジウム」において文書をもって発表

(71) 出願人 396020800

科学技術振興事業団

埼玉県川口市本町4丁目1番8号

(72) 発明者 谷垣 勝己

大阪府河内長野市美加の台5-18-4

(74) 代理人 100089635

弁理士 清水 守

F ターム (参考) 4G072 AA50 BB20 GG02 GG03 HH01
JJ09 JJ50 MM38 TT30 UU30

(54) 【発明の名称】 シリコンおよびゲルマニウムクラスレート化合物およびその製造方法

(57) 【要約】

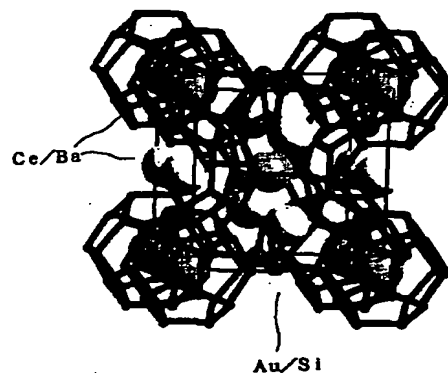
【課題】 従来のシリコン結晶またはゲルマニウム結晶とはそれぞれ結合様式が全く異なり、その基本構造を変化させることなく、その物性を大きく変化させることができる、シリコンおよびゲルマニウムクラスレート化合物およびその製造方法を提供する。

【解決手段】 構成単位がシリコンおよびゲルマニウム (Si、Ge) 元素のクラスターである (SiあるいはGeあるいはその混合物)₂₀と (SiあるいはGeあるいはその混合物)₂₄で構成される多面体クラスターを構成単位とするクラスレート化合物において、d-電子系元素あるいはf-電子系元素、あるいはその混合物を含むことを特徴とする。

(a)



(b)



【特許請求の範囲】

【請求項1】 構成単位がシリコンおよびゲルマニウム（Si、Ge）元素のクラスターである（SiあるいはGeあるいはその混合物）₂₀と（SiあるいはGeあるいはその混合物）₂₄で構成される多面体クラスターを構成単位とするクラスレート化合物において、d-電子系元素あるいはf-電子系元素、あるいはその混合物を含むことを特徴とするシリコンおよびゲルマニウムクラスレート化合物。

【請求項2】 構成単位がSiのクラスターである（Si、Ge）₂₀と（Si、Ge）₂₄を基本に構成されるクラスレート化合物において、（Si、Ge）₂₀および（Si、Ge）₂₄のクラスターの内部にBaを有し、（Si、Ge）₂₀および（Si、Ge）₂₄のクラスターを結ぶ位置にd-電子系元素としてMnを含む一般式 $Ba_s Mn_x (Tr)_y (Si, Ge)_{40+z}$ の組成、ここでTrは遷移金属を表わしx、y、zは $x+y+z \leq 6$ を満たす正の整数であることを特徴とするシリコンおよびゲルマニウムクラスレート化合物。

【請求項3】 構成単位がSiのクラスターである（Si、Ge）₂₀と（Si、Ge）₂₄を基本に構成されるクラスレート化合物において、（Si、Ge）₂₀および（Si、Ge）₂₄のクラスターの内部にBaとCeを有し、一般式 $(Ce, Ba)_s (Tr)_x (Si, Ge)_{40}$ の組成で表され、一般式 $(Ba, Ce)_s (Tr)_x (Si, Ge)_{40+y}$ の組成、ここでTrは遷移金属を表わし、x、yは $x+y \leq 6$ を満たす正の整数であることを特徴とするシリコンおよびゲルマニウムクラスレート化合物。

【請求項4】 シリコンおよびゲルマニウムクラスレート化合物の製造方法において、構成単位がシリコンおよびゲルマニウム（Si、Ge）元素のクラスターである（SiあるいはGeあるいはその混合物）₂₀と（SiあるいはGeあるいはその混合物）₂₄で構成される多面体クラスターを構成単位とするクラスレート化合物にd-電子系元素、f-電子系元素を導入するにあたり、前記d-電子系元素、f-電子系元素の分量を結晶格子単位当たり2個から4個程度に抑え、次に、高周波加熱およびアルゴンプラズマ下で十分に熔融加熱し合成することを特徴とするシリコンおよびゲルマニウムクラスレート化合物の製造方法。

【請求項5】 請求項4記載のシリコンおよびゲルマニウムクラスレート化合物の製造方法において、遷移金属を同時に混合することにより、d-電子系/f-電子系およびSiおよびGeクラスレート化合物の安定化を図ることを特徴とするシリコンおよびゲルマニウムクラスレート化合物の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、エレクトロニクス

産業上の利用分野に関するものであり、高性能デバイスを作るための半導体、金属、絶縁体素材として使用されるシリコンおよびゲルマニウムクラスレート化合物およびその製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 現在、コンピュータ技術を支える半導体素子（演算論理回路素子、記憶素子、光電変換素子など）および光通信技術を担っているレーザー素子は、シリコン、ゲルマニウム、ガリウム砒素などのIII-V族化合物半導体および硫化亜鉛などのII-VI化合物半導体を利用して作られている。そして、かかる素子の性能は、主に素子のLSI化による微細化によって進展してきた。しかし、今後は微細化による性能向上はあまり期待できず、素子性能は、素子を構成する素材の基本的性能により規定される度合いがより一層強くなってきている。

【0003】 従って、エレクトロニクスの更なる発展を考えると、従来の電子材料素材とは大きく異なる物性を示す新素材の開発が望まれている。

【0004】 このような材料側からのブレークスルーを見出す1つの考えとして、自然に作り出されるナノ構造クラスター/クラスレート物質を用いることが挙げられる。クラスター/クラスレート物質では、物質を構成する元素間の結合様式が、従来の物質とは大きく異なるため高周波フォノンなどを介した超伝導物性や磁性物性の制御が可能である。また、欠陥の数をクラスター/クラスレート構造の構造の完全性により軽減できるため、物質のもつ基本性能が大きく向上することが考えられる。

【0005】 IV族のSi及びGe元素に関係したクラスター/クラスレートの例としては、これまでシリコンにおいて、ある条件の下で、アルカリ金属元素が導入された特異な形状の構造を単位とした結晶（シリコンクラスレート）を形成することが知られていた（例えば、クロス等、ジャーナル オブ ソリッド ケミストリー、2巻、570頁、1970年）。

【0006】 しかし、この化合物は、アルカリ金属元素だけがシリコンクラスレート物質を構成する籠構造を有するM₂₀およびM₂₄（ここでMはSiを表わす）の籠中に内包される形のものであり、得られる化合物の電子物性は、アルカリ金属元素の導入量を制御することで半導体から金属物性までキャリアの導入量に依存して変化させることはできるが、主な電子物性はクラスレートのネットワーク構造でほぼ完全に決定されてしまう。

【0007】 従って、制御された物性の多様性を十分に利用できる可能性は少なく、エレクトロニクスの分野で広く活用されることは望めなかった。そのために、ナノ構造を制御できる有望な材料系であるにも係わらず、これらの報告が行われて以来20年以上を経過しても、その材料の親展には大きな変化は期待できなかった。

【0008】ところが最近、 Si_{20} クラスター内部に内包されるアルカリ金属元素であるNaおよびK以外にも、アルカリ土類元素であるBaが Si_{24} クラスター内部に内包された $\text{Na}_2\text{Ba}_6\text{Si}_{46}$ が合成できることが報告された(山中等、フラーレンサイエンスアンドテクノロジー、3巻、21頁、1995年)。

【0009】また、高圧下では、 $\text{Ba}_8\text{Si}_{46}$ が合成できることも最近報告されている。この事実は、本発明のナノ材料をエレクトロニクス分野で応用する可能性があることを示したものととして注目される。なぜならば、アルカリ土類元素を用いた場合には、アルカリ土類元素のd軌道と Si_{46} クラスターの価電子帯を形成する軌道とが混成して、得られるナノ結晶の電子状態を大きく変化させることが可能となるからである。実際に、アルカリ土類元素が導入されていないシリコンクラスレートの場合には超伝導物性は発現しないが、Baが導入されたシリコンクラスレートの場合には金属および超伝導物性が観測される。

【0010】このような超伝導物性はドーピングを施した場合でも通常のダイヤモンド構造のシリコン結晶では観測されない、クラスレート特有の物性である。この特性は、アルカリ土類元素の導入で生じるバンド構造の変化によって発現したものと解釈されている。

【0011】

【発明が解決しようとする課題】このような状況を見ると、IV族クラスレート物質に種々の電子機能を付け加えて、広くエレクトロニクスの分野で活用するためには、Baだけではなく、他の種々の元素、特に磁性金属元素をIV族クラスレートに導入し、物性の多様性、材料設計制御の高精度性を図る必要があった。

【0012】しかし、これまでのところ、そのようなクラスレート物質の合成の報告が無く、一般的に、これ以上シリコンまたはゲルマニウムクラスレートの実現およびその物性の多様性とそれを実現するため材料設計制御の高精度性は望めないと考えられていた。

【0013】本発明は、上記問題点を除去し、従来のシリコン結晶またはゲルマニウム結晶とはそれぞれ結合様式が全く異なり、その基本構造を変化させることなく、その物性を大きく変化させることができる、シリコンおよびゲルマニウムクラスレート化合物およびその製造方法を提供することを目的とする。

【0014】

【課題を解決するための手段】本発明は、上記目的を達成するために、

〔1〕構成単位がシリコンおよびゲルマニウム(Si、Ge)元素のクラスターである(SiあるいはGeあるいはその混合物) $_{20}$ と(SiあるいはGeあるいはその混合物) $_{24}$ で構成される多面体クラスターを構成単位とするクラスレート化合物において、d-電子系元素あるいはf-電子系元素、あるいはその混合物を含むことを

特徴とする。

【0015】〔2〕構成単位がSiのクラスターである(Si、Ge) $_{20}$ と(Si、Ge) $_{24}$ を基本に構成されるクラスレート化合物において、(Si、Ge) $_{20}$ および(Si、Ge) $_{24}$ のクラスターの内部にBaを有し、(Si、Ge) $_{20}$ および(Si、Ge) $_{24}$ のクラスターを結ぶ位置にd-電子系元素としてMnを含む一般式 $\text{Ba}_x\text{Mn}_y(\text{Tr})_z(\text{Si、Ge})_{40+z}$ の組成、ここでTrは遷移金属を表わしx、y、zは $x+y+z \leq 6$ を満たす正の整数であることを特徴とする。

【0016】〔3〕構成単位がSiのクラスターである(Si、Ge) $_{20}$ と(Si、Ge) $_{24}$ を基本に構成されるクラスレート化合物において、(Si、Ge) $_{20}$ および(Si、Ge) $_{24}$ のクラスターの内部にBaとCeを有し、一般式 $(\text{Ce、Ba})_x(\text{Tr})_y(\text{Si、Ge})_{40}$ の組成で表され、一般式 $(\text{Ba、Ce})_x(\text{Tr})_y(\text{Si、Ge})_{40+y}$ の組成、ここでTrは遷移金属を表わし、x、yは $x+y \leq 6$ を満たす正の整数であることを特徴とする。

【0017】〔4〕シリコンおよびゲルマニウムクラスレート化合物の製造方法において、構成単位がシリコンおよびゲルマニウム(Si、Ge)元素のクラスターである(SiあるいはGeあるいはその混合物) $_{20}$ と(SiあるいはGeあるいはその混合物) $_{24}$ で構成される多面体クラスターを構成単位とするクラスレート化合物にd-、f-電子系元素を導入するにあたり、d-、f-電子系元素の分量を結晶格子単位当たり2個から4個程度に抑え、次に、高周波加熱およびアルゴンプラズマ下で十分に溶融加熱し合成することを特徴とする。

【0018】〔5〕上記〔4〕記載のシリコンおよびゲルマニウムクラスレート化合物の製造方法において、遷移金属を同時に混合することにより、d-電子系/f-電子系およびSiおよびGeクラスレート化合物の安定化を図ることを特徴とする。

【0019】すなわち、SiおよびGeの12面体ならびに14面体から構成されるクラスレート化合物にd-磁気電子、f-磁気電子を結晶格子に組み込んだクラスレート化合物を用いることにより、磁性物性を大きく変化させることができるナノ構造を有する新物質を作り出すことができる。

【0020】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態について詳細に説明する。

【0021】本発明にかかるクラスレート化合物の構成は、

〔1〕構成単位がシリコンおよびゲルマニウム(Si、Ge)元素のクラスターである(SiあるいはGeあるいはその混合物) $_{20}$ と(SiあるいはGeあるいはその混合物) $_{24}$ で構成される多面体クラスターを構成単位とするクラスレート化合物において、d-あるいはf-電

10

20

30

40

50

子系元素、あるいはその混合物を含む。

【0022】すなわち、SiまたはGeの12面体ならびに14面体から構成されるクラスレート化合物にd-電子系元素、f-電子系元素、あるいはその混合物を結晶格子に組み込むことを特徴とするクラスレート化合物を提供する。

【0023】〔2〕構成単位がシリコンのクラスターである(Si、Ge)₂₀と(Si、Ge)₂₄を基本に構成されるクラスレート化合物において、(Si、Ge)₂₀および(Si、Ge)₂₄のクラスターの内部にBaを有し、(Si、Ge)₂₀および(Si、Ge)₂₄のクラスターを結ぶ位置にd-電子系元素としてMnを含む一般式Ba₈Mn_x(Tr)_y(Si、Ge)_{40+z}の組成、ここでTrは遷移金属を表わしx、y、zはx+y+z≤6を満たす正の整数である。

【0024】すなわち、SiまたはGeの12面体ならびに14面体から構成されるクラスレート化合物の内部にBaを有し、クラスターを結ぶ位置にd-電子系元素としてMnを含む一般式Ba₈Mn_x(Tr)_y(Si、Ge)_{40+z}の組成、ここでTrは遷移金属を表わしx、y、zはx+y+z≤6を満たす正の整数であることを特徴とするクラスレート化合物を提供する。

【0025】〔3〕構成単位がSiのクラスターである(Si、Ge)₂₀と(Si、Ge)₂₄を基本に構成されるクラスレート化合物において、(Si、Ge)₂₀および(Si、Ge)₂₄のクラスターの内部にBaとCeを有し、一般式(Ce、Ba)₈(Tr)_x(Si、Ge)₄₀の組成で表され、一般式(Ba、Ce)₈(Tr)_x(Si、Ge)_{40+y}の組成、ここでTrは遷移金属を表わし、x、yはx+y≤6を満たす正の整数である。

【0026】すなわち、SiまたはGeの12面体ならびに14面体から構成されるクラスレート化合物の内部にBaとCeを有し、一般式(Ce、Ba)₈(Tr)_x(Si、Ge)₄₀の組成で表され、一般式(Ba、Ce)₈(Tr)_x(Si、Ge)_{40+y}の組成、ここでTrは遷移金属を表わし、x、yはx+y≤6を満たす正の整数であることを特徴とするクラスレート化合物を提供する。

【0027】これらの化合物においては、シリコン元素およびゲルマニウム元素の結合様式はそれぞれ従来のシリコン結晶およびゲルマニウム結晶にみられるsp³結合様式ではなく、マジックナンバーである20および24個のシリコン元素およびゲルマニウム元素から構成されるシリコンおよびゲルマニウムクラスター単位がそれぞれの結晶の構成単位になることを反映して、sp³とsp²の中間に位置する特別な結合様式をとっている。また、本発明のクラスレート化合物は、それぞれ(Si/Ge)₂₀あるいは(Si/Ge)₂₄クラスターの中にアルカリ土類元素が内包されるか、Ce元素が内包され

るという特別な結合様式で取り込まれた形をしている。

【0028】これまで、このような構造に取り込むことのできるアルカリ土類元素Aeとしては、Siの場合はBaだけと考えられており、実際に、他の元素ではこのようなクラスレート化合物は実験的にも存在しなかった。また、Ceを導入する場合に必要なAu元素は、(Si/Ge)₂₀クラスターを結合させる結晶学的に6eと呼ばれる位置に導入される。Mnを用いた場合は、Mnは6eの位置に導入される。

【0029】本発明は、これらのクラスレート化合物が所望とする組成の物質を混合して、高周波加熱装置でアルゴン等の不活性雰囲気下で溶融加熱した後で、アルゴンプラズマで再加熱処理することで作り出されることを見出した。

【0030】図1は本発明にかかる合成されたシリコンクラスレート化合物の結晶構造を示す図であり、図1(a)はシリコン₂₀とシリコン₂₄のクラスレート化合物の結晶構造を示す図、図1(b)はそのシリコンクラスレート化合物にAuの遷移金属およびBa、Ceを同時に混合するクラスレート化合物の結晶構造を示す図である。

【0031】基本的には、d-、f-電子系元素はSiならびにGe元素から構成されるクラスレート構造には導入することは困難であるが、その分量を結晶格子単位当たり2個から4個程度に抑え、しかも、高周波加熱およびアルゴンプラズマ下で十分に溶融加熱する過程を経ると、シリコンおよびゲルマニウム化合物を合成できることを新たに見出した。

【0032】また、場合によっては、Au、Cu、Ag等の遷移金属を同時に混合することで、d-/f-電子系およびSiおよびGeクラスレート構造が安定になることを見出した。

【0033】さらに、本発明のクラスレート化合物の物性を検討したところ、7Kで強磁性転移を生じるという興味深い結果が得られた。

【0034】このように、Ba以外にf-（および/あるいは）d-電子系元素を含むこれらSi/Geクラスレート化合物は、ダイヤモンド構造を有する従来のSi/Ge結晶とは異なり、Siクラスレートの特異な結合様式により本質的に分散の狭いバンド構造を示す。このバンド構造は、Baのd軌道とSiクラスレートのバンドを形成する軌道との混成により大きく変調を受けることが可能である。さらに、Baから導入された伝導電子がd-/f-電子系元素の磁性電子と相互作用する過程を通じて、新規な磁性および電気伝導現象が発現することが期待される。

【0035】従って、従来のSi結晶とは異なり同じ物質でドーピングの制御により、絶縁体から種々のバンドギャップを有する半導体、さらには金属および超伝導体、強磁性および反強磁性に及ぶまでその物性を変化さ

せることができる。

【0036】このことは、Si という自然界における存在比の多い元素を利用して、高機能の電子素子を作成できる可能性を示している。また、バンド分散の狭い特徴は、外部からの作用に対する変化が極めて鋭敏であり、このような物性によって従来にはないセンシング機能あるいは従来の材料より大きな磁気抵抗変化（例えば、巨大磁気抵抗）特性などが発現する。

【0037】なお、本発明は上記実施例に限定されるものではなく、本発明の趣旨に基づいて種々の変形が可能であり、これらを本発明の範囲から排除するものではない。

【0038】

【発明の効果】以上、詳細に説明したように、本発明によれば、以下のような効果を奏することができる。

【0039】（A）自然界に豊富にある Si または Ge を用いて、シリコンクラスレートまたはゲルマニウムクラスレートという従来の Si 結晶または Ge 結晶とはそれぞれ大きく異なる構造を基本構造にもつ素材において、絶縁体から種々のバンドギャップを有する半導体、更に金属あるいは超伝導体、また強磁性ならび反強磁性と大きくその物性を変化させることのできるクラスレー

ト化合物を提供することができる。

【0040】一つの材料から、このように幅広く物性変化させることができることは、低価格で電子素子を作ることにつながり産業上の意義は極めて大きい。

【0041】また、これら、本発明のクラスレート化合物に特徴的な分散の狭いバンド構造は、従来よりも外部からの変化に対し大きな磁気および電子伝導度の変化を示す可能性があり、特にその特性を利用したセンサーや磁気抵抗素子に関するエレクトロニクス分野におけるインパクトが大きい。

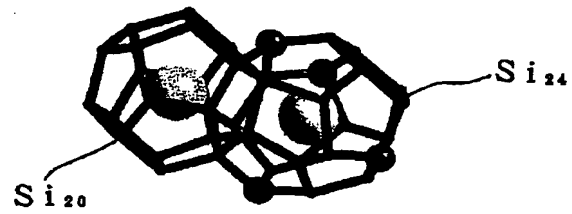
【0042】特に、自然界に豊富にある Si または Ge と公害の問題が極めて少なく、量も豊富であるアルカリ金属元素およびアルカリ土類元素を用いて、絶縁体から種々のバンドギャップを有する半導体、更に金属に至るまでその物性を大きく変化させることのできるクラスレート化合物を提供したものである。一つの材料で、このように幅広く、その物性を変化させることができることは、工業的に低価格で電子素子を作ることにつながる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明にかかる合成されたシリコンクラスレート化合物の結晶構造を示す図である。

【図1】

(a)



(b)

